



ФИЗИКО-МЕХАНИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА НАНОКОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ НА БАЗА СИЛИЦИЕВИ СТРУКТУРИ - ЧАСТ I

С. Къртунов, Б. Боев

Резюме: В статията са показани най-важните физико-механични характеристики на нанокompозити на база силициева основа. Разгледан е модулът на еластичност, който е различен по трите оси, поради аморфната структура на силиция. Тези характеристики, ще послужат при изследвания на нови нанокompозити в мехатрониката.

Ключови думи: силиций, нанокompозити, модул на еластичност, физико-механични характеристики.

1. Въведение

Химичният елемент силиций (Si) е представител на четвърта главна подгрупа, трети период на периодичната система, с пореден номер $Z = 14$. Усреднената маса на всички изотопи на силиция и тяхното процентно съотношение му отреждат атомна маса със стойност 28,0855 g/mol (средно). Името на силиция (silicium) произлиза от латинските думи silex, sisicis, което означава кремък. На външен вид, може да бъде описан като тъмно сив неметал, но спадащ към химическата серия – Металоиди. Силицият е вторият по разпространение химичен елемент на нашата планета, като отстъпва първото място единствено на кислорода [1].

Атомът на силиция е с електронна конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, като той единствен от групата се отличава със завършена осемелектронна конфигурация на предпоследния електронен слой. Неговите атомен и йонен радиуси са значително по-големи от тези на въглерода и са близки до тези на останалите представители на групата и на бора. Атомният радиус, представляващ разстоянието от атомното ядро до най-отдалечения от него максимум на електронната плътност, определя за силиция стойност от 110 (111) pm, като това число се повтаря и за ковалентния радиус – мерило за големината на атома, участващ в ковалентна връзка, измерващо се в пикометри (pm) или ангстрьоми (Å) – 111pm. Въпреки по-големият си атомен радиус от този на въглерода, силицият образува здрави ковалентни връзки с другите химични елементи. Това е свързано с наличието на свободни d-орбитали в най-външния електронен слой на атомите на този елемент. Допълнително заздравяване на връзките, се постига за сметка на т.нар. $d\pi - p\pi$ – свързване. Осъществява се тъй нареченото донорно-акцепторно взаимодействие и се образува π -връзка с участието на готова електронна двойка на свързания със силиция атом.

Още една характеристика на силиция може да бъде изразена и чрез Радиус на ван дер Ваалс, $r_w - 210$ pm - носещ името на Йоханес ван дер Ваалс, удостоен с Нобелова награда за физика през 1910 г., първи предполагайки, че атомите имат краен размер (т.е., че атомите не са просто точки) и посочва физическите последици от това, като формулира уравнението на ван дер Ваалс. Според типа на подреждане на градивните частици на всяко твърдо вещество, при което има повтаряемост на определен модел, кристалната структура на силиция бива кубична.

2. Физико-механични характеристики

Произведените подложки от силиций имат формата на монокристални дискове. Поради голямото значение на силиция за микро- и нанотехническите системи, свойствата на подложките биват представени поотделно и след експериментални изследвания. Особено



това важи за модула на еластичност, който е различен по трите равнини на Милър (100,110,111) поради аморфната структура на силиция. Той е съответно определен за равнините както следва: 130 – за 100; 169 – за 110 и 188 – за 111, измерен в GPa (Таб.1.) [2].

Табл.1. Характеристики на силиций в сравнение с други полупроводници

| Величина | Полупроводник | | | | |
|---|---------------|-------|-------|------|------|
| | Ge | Si | GaAs | InSb | SiC |
| Топлопроводимост [W/mK] | - | 157 | - | - | - |
| Топлинно разширение [$10^{-6}/K$] | - | 2.33 | - | - | - |
| Якост на удар [GPa] | - | 7 | - | - | - |
| Твърдост (Кноор) [kg/mm^2] | - | 850 | - | - | - |
| Плътност, $10^3 kg/m^3$ | 5.32 | 2.33 | 4.8 | 5.3 | 5.78 |
| Атомна маса | 72.6 | 28.08 | 78.96 | 72.5 | 118 |
| Решетъчна константа, $10^{-8} cm$ | 5.6 | 5.43 | 4.35 | 5.63 | 6.48 |
| Относителна диелектрична проницаемост ϵ_r | 16 | 12 | 6.3 | 11.1 | 16 |
| Ширина на забранената зона при стайна температура eV | 0.72 | 1.12 | 1.79 | 1.43 | 0.18 |
| Подвижност на електроните $cm^2/V.s$ | 3800 | 1400 | - | 8500 | 7700 |
| Подвижност на дупките, $cm^2/V.s$ | 1800 | 500 | 50 | 400 | 70 |
| електроните, cm^2/s | 93 | 33 | - | 220 | 200 |
| дупките cm^2/s | 47 | 12 | 0.13 | 11 | 18 |
| Константи на еластичност: | GPa | GPa | GPa | - | - |
| c11 | 128.8 | 165.6 | 118.8 | - | - |
| c12 | 67.05 | 63.98 | 53.8 | - | - |
| c44 | 48.25 | 79.51 | 58.9 | - | - |
| Модул на еластичност [GPa] | - | 170 | - | - | - |
| Модули на еластичност: | GPa | GPa | GPa | - | - |
| E<100> | 83 | 130 | 85 | - | - |
| E<110> | 109 | 169 | 121 | - | - |
| E<111> | 122 | 188 | 140 | - | - |

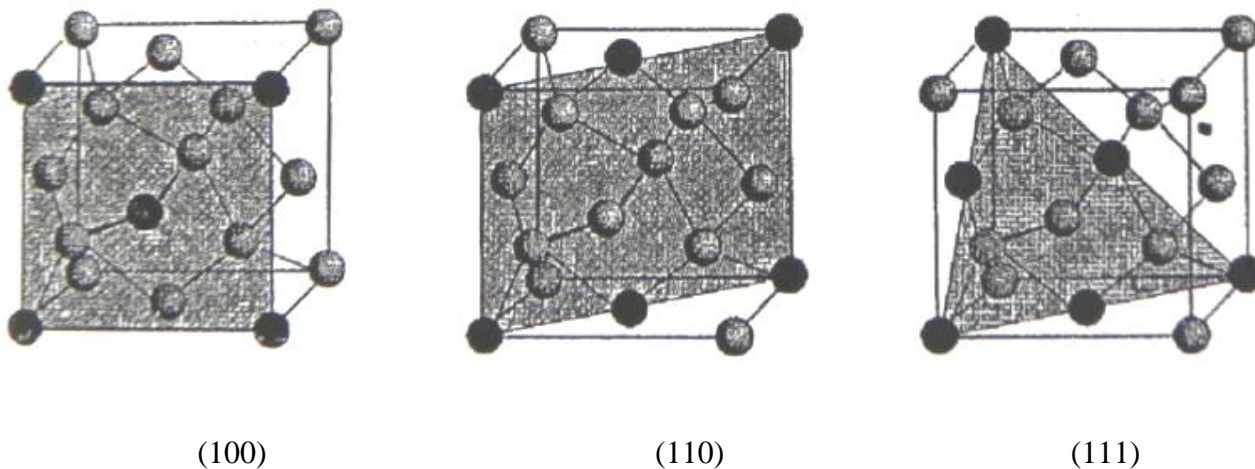
В сравнение с класическите конструктивни и композитни материали от метал и неметали, силицият притежава няколко интересни механични и термични свойства, като обединява при това предимствата на характеристиките на металите и неметалите:

- Лек като алуминий;
- Пластичен и твърд като стомана;
- Малки температурни отклонения като стъклото;
- Много добра топлопроводимост почти като алуминий [1].

Твърдите вещества обикновено се класифицират като крехки и пластични, в зависимост от това как реагират на външни въздействия, напрежения или товари. Силицият принадлежи към класа на вътрешно крехките твърди вещества. На практика, въпреки че силициевият монокристал проявява якост на провлачане ($6,9 \cdot 10^5$ MPa) [3], което е три пъти по-високо от това при неръждаемите стомани, счупванията или разрушаванията породени от характерната за силиция крехкост могат да се породят при стайна температура, докато при металите обикновено причината е от деформация. Въпреки че монокристалният силиций е крехък материал, при температури над 0.5 Тт (Тт температурата на топене в К) се наблюдава ограничена пластичност при сложно натоварване при подбитости, надраскване, завъртане,

смилане и полиране. Тази промяна в режима на материала се нарича "преход от крехък до пластичен" (DBT [3]) и има много силно изразен характер за силиций, където често отразява фазовата трансформация на кубичната диамантена фаза до аморфния или метастабилен кристален R8/BC8-фази материал. Основните особености, лежащи в основата на разликите между крехките и пластичните режими, са от атомно естество. При крехкия режим върхът на пукнатината остава атомно рязък, докато концентрацията на напрежение във върха води до скъсване на връзката и разцепване. За разлика от това, в случая на наличие на пластичност в материала натискът върху върха на пукнатината се облекчава чрез генериране и движение на дислокации, които причиняват запушването на пукнатината и предотвратяват скъсването на връзката. С други думи, характеризирането на състоянието на материала при разрушаването му, определящ го за „крехък” или ”пластичен” се обособява чрез предпочитания механизъм на облекчаване на концентрацията на напрежение във върха на пукнатината, който от своя страна зависи от относителната лекота на (i) генериране на дислокация, (ii) дислокация на движението и (iii) натрупване на дислокация в и близо до върха на пукнатината. В силиция, който има много бавна мобилност на дислокация, преходът на състоянието от крехък към пластичен режим е ограничен от изместването далеч от върха на пукнатината. В случая на идеално крехък материал, енергията, поглъщана от процеса на разрушаване, е същата като енергията, необходима за създаване на новите пукнатини. Съответно, разширението на пукнатините се осъществява, когато пукнатината се създава с движеща сила, по-голяма от специфичната енергия 2γ (където γ е свободната повърхностна енергия).

Докато аморфните и поликристални крехки твърди вещества се държат изотропно, крехките отделни кристали проявяват предимно анизотропно поведение. В този случай комбинацията на тази анизотропност на повърхностната енергия, еластичните константи и пластичната деформация, водят до зависимостта на пукнатините от измененията на скоростта на освобождаване на еластичната и повърхностна енергия в зависимост от различните видове ориентации на кристала. Това от своя страна води до избора на предпочитани кристалографски повърхнини, по които кристала бива разделен. Изборът на тези повърхнини се определя според характеристиката на най-високата атомна плътност. В частност, за силициевия монокристал и неговата анизотропия, се разглеждат повърхнините с ниски индекси $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$, показани на Фиг.1. като тези повърхнини, съгласно анализа на атомното свързване, имат повърхностни свободни енергии γ , представени в Табл. 2. [3, 4, 5].



Фиг. 1. Схематично представяне на равнините с ниски индекси $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ в силиция

Табл. 2. Видове кристални повърхнини на силиция и техните характеристики

| Кристална повърхнина | $\gamma, \text{J/m}^2$ | Кристална повърхнина | $\gamma, \text{J/m}^2$ | Кристална повърхнина | $\gamma, \text{J/m}^2$ |
|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| -100 | 1.99 | -110 | 1.41 | -111 | 1.15 |
| -210 | 1.78 | -310 | 1.89 | -410 | 1.94 |
| -211 | 1.63 | -311 | 1.8 | -411 | 1.94 |
| -221 | 2 | -331 | 1.72 | -320 | 1.8 |
| -322 | 1.65 | -433 | 1.45 | -522 | 1.46 |

3. Методи за изследване на физико-механичните характеристики на нанокomпозитни материали на база силициеви структури

Еластичното поведение на изотропните материали може да се дефинира само с две еластични константи, като често използваните параметри са модулът Y на Юнг и коефициентът на Поасон, но понякога се използват модифицирани константи, познати като обемн модул K и модул на срязване G . В общия анизотропен случай, напрегнатото състояние на материала се определя от матрица (Фиг. 2а), известна като тензор на напрежение, 3×3 матрица в три измерения. От анизотропията в различните равнини на направленията на кристала, коефициента на Поасон ν е различен и се приема коефициента на монокристален силиций $\nu = 7,65$. Кристалографската симетрия позволява редуциране на напрежението в силиция до 6-векторни независими променливи. При статично равновесие ситуацията се опростява допълнително до само 6 независими променливи, а тензорът на напрежението може да бъде изписан като:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2a)$$

$$(26) (1)$$

Фиг. 2 Матрица на тензорите и показване на напрегнатото състояние

Ако разгледаме деформируемостта от Фиг. 2б, което е натоварено в направление 1 от натоварването σ_1 се получават деформациите ϵ в 3 координатни направления:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1 &= s_{11} \cdot \sigma_1 \\
 \epsilon_2 &= s_{12} \cdot \sigma_1 \\
 \epsilon_3 &= s_{13} \cdot \sigma_1
 \end{aligned} \quad (2)$$

В този случай еластичното тяло се удължава определящо в направление 1, а не по направление 2 и 3. Отношението на относителните напречни деформации към относителните надлъжни деформации се оказва като коефициент на Поасон:

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \quad (3)$$



В кубичната кристална решетка важат по правилото на възможността на размяна на трите координатни оси за матрицата на еластичните константи c_{ij} следните опростявания.

Подобно те важат за еластичните коефициенти s_{ij} (2), (3).

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (4)$$

При кубична кристална решетка, механичните свойства се описват чрез три независими константи. За силиция - в Табл. 3. При натоварване в направление по координатните оси на кристалните решетки свойствата могат да се дефинират с модул на еластичност E по формулата (2) и коефициент на Поасон с еластичните константи формула (3).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5)$$

$$\frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} = s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{12})} \quad (6)$$

Табл. 3. Еластични константи и коефициенти на монокристален силиций

| $C_{\lambda\mu}$ в GPa | | $S_{\lambda\mu}$ в 10^{-12} Pa^{-1} | |
|------------------------|-------|---|-------|
| C_{11} | 165.7 | S_{11} | 7.68 |
| C_{12} | 63.9 | S_{12} | -2.14 |
| C_{44} | 79.6 | S_{44} | 12.56 |

С помощта на трансформацията по координатните оси може да бъде пресметнат модула на еластичност за всякакви направления на кристалната решетка [6]:

$$\frac{1}{E_{\langle hkl \rangle}} = s_{11} - s \cdot \frac{h^2 k^2 - k^2 l^2 + h^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (7)$$

Стойността на E и ν са показани в Табл. 4 при различни направления на кристала в силиция. В равнина $\{111\}$ стойностите са независими в направленията.

Таб. 4 Пресметнати стойности за E и ν за различни кристалографски направления на силиция

| Кристална повърхнина | $E_{\text{max}}[\text{GPa}]$ | ν_{min} | Кристална повърхнина | $E_{\text{max}}[\text{GPa}]$ | ν_{min} | Кристална повърхнина |
|-----------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------|-----------------------|
| $\langle 100 \rangle$ | 169 | 0.064 | $\langle 110 \rangle$ | 130 | 0.279 | $\langle 100 \rangle$ |
| $\langle 110 \rangle$ | 188 | 0.143 | $\langle 111 \rangle$ | 130 | 0.324 | $\langle 100 \rangle$ |
| $\langle 111 \rangle$ | 169 | 0.262 | | - | - | - |

Изследванията в статията продължават в Част II.



Литература:

1. Schlaak, Helmut F. Mikrotechnische Systeme , 2003.
2. <http://vladilovech.narod.ru/electronic/1/1.htm>
3. Lindroos V., Tilli M., Lehto A., Motooka T. Handbook of Silicon Based MEMS Materials & Technologies (William Andrew, 2010)(ISBN 0815515944)
4. Къртунов С., Технологични основи в мехатрониката, микро- и нано-системната техника, (учебник-монография), Габрово, УИ „В.Априлов”, 2012 година, ISBN 978-954-683-482-9
5. Къртунов С., „Интегрирана система за автоматизирано проектиране на функционални елементи от микротехниката и избор на технологични процеси за изработването им”, Хабилизационен труд, Габрово, ТУ-Габрово, 22.02.2007
6. U. Mescheder: Mikrosystemtechnik; Konzepte und Anwendungen; Teubner Verlag; Stuttgart; 2000.

PHYSICAL - MECHANICAL CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON SILICON STRUCTURES

S. Kurtunov, B. Bоеv

***Abstract:** The report presents the most important physical-mechanical properties of silicone-based nanocomposites. The modulus of elasticity, which is different on the three axes, is considered because of the amorphous structure of silicon. These features will be used to research new nanocomposites in mechatronics.*

Данни за авторите:

Стефан Кирилов Къртунов, проф.д-р инж., катедра МУ на ТУ – Габрово, 5300, Габрово, ул. Хаджи Димитър №4, тел.066827365, e-mail:skartunov@abv.bg

Боян Живков Боев, редовен докторант, катедра МУ на ТУ – Габрово, 5300, Габрово, ул. Хаджи Димитър №4, e-mail: boqnboev@mail.bg